

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**FORMATION OF THIN FILM**

Patent Number: JP61063020  
Publication date: 1986-04-01  
Inventor(s): HORIOKA KEIJI; others: 01  
Applicant(s):: AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
Requested Patent: JP61063020  
Application Number: JP19840183728 19840904  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/205 ; H01L21/283 ; H01L21/31  
EC Classification:  
Equivalents: JP1620559C, JP3006653B

**Abstract**

**PURPOSE:**To increase the speed and efficiency of deposition of a thin film as well as to contrive improvement in the quality of the film by a method wherein an adsorption accelerating agent having affinity with raw gas is used.

**CONSTITUTION:**A substrate 12, whereon a tetraethoxysilane (TEOS-Cl) layer having affinity with raw gas (oxygen and chlorine) is coated in advance, is placed on the susceptor 13 located in a reaction chamber 11. Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and TEOS are introduced into the chamber 11 from gas introducing holes 14-16, the laser beam 19 sent from a laser beam source 18 is made to irradiate on the substrate 12 through a window 20, and an SiO<sub>2</sub> film 21 is deposited on the substrate 12. As TEOS is used, the speed and efficiency of deposition and the quality of the thin film 21 can be improved.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-63020

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>H 01 L 21/205  
21/263  
21/31

識別記号

庁内整理番号

7739-5P

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月1日

7739-5P

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄膜形成方法

⑯ 特 願 昭59-183728

⑰ 出 願 昭59(1984)9月4日

⑱ 発 明 者 堀 岡 啓 治 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内  
 ⑲ 発 明 者 有 門 経 敏 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内  
 ⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

薄膜形成方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 真空中の原料ガスを活性化し、化学気相成長により基板上に薄膜を堆積させる薄膜形成方法において、前記原料ガスに対して親和性を有し、且つ該原料ガスより平衡蒸気圧が低い吸着促進剤を用いることを特徴とする薄膜形成方法。

(2) 前記吸着促進剤は、予め前記基板表面上に堆積され、前記原料ガスと反応することによって生成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

(3) 前記吸着促進剤は、前記基板表面上においてバターンニングされることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の薄膜形成方法。

(4) 前記吸着促進剤は、前記原料ガスに混入して用いられることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

(5) 前記原料ガスを活性化するために、光照射または加熱等の手段を用いることを特徴とする

特許請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

(6) 前記原料ガスとして、シラン、有機シラン類、水素化ゲルマニウム、有機ゲルマニウム類、ホスフィン、有機ホスフィン、ボラン、有機ボラン類、アルキルアルミニウム、アルキルカドミウム等の金属化合物ガス、或いはこれらの混合ガスを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜形成方法。

(7) 前記原料ガスとして、前記金属化合物ガス或いは混合ガスに少なくとも酸素或いは窒素を含む混合ガスを用いることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の薄膜形成方法。

(8) 前記吸着促進剤として、前記金属化合物ガス或いは混合ガスのハロゲン誘導体を用いることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の薄膜形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、化学気相成長法(CVD)により基板表面上に薄膜を成長させる薄膜形成方法に係る

## 特開昭61- 63020(2)

り、特に吸着促進剤を用いた薄膜形成方法に関する。

(発明の技術的課題とその特徴点)

近年、薄膜形成方法の一つとしてCVD法が注目されている。このCVD法では、原料ガスを光照射或いは放電加熱等の手段により励起し、分解、酸化、還元等の化学反応により不揮発性の物質を生成する。この不揮発性物質が気相中で基板表面上に堆積することにより薄膜が形成されることになる。そして、大量の基板上に同時に薄膜を形成することが可能で、無機固相や有機溶媒等の半導体装置の製造には欠かすことのできない技術となっている。

ところで、CVDにおける化学反応は、気相中で進行する場合(以下気相反応と称する)と基板表面上で進行する場合(以下表面反応と称する)との2つに分けられる。気相反応の場合、生成物の一部は基板上に堆積するが、大部分は排気と共に系外に失われるので、堆積速度及び堆積効率が小さい。さらに、既に反応が終了して活性を失っ

た生成物が堆積するために、基板との密着性や膜の強度が低くなる。一方、表面反応の場合、生成物の大部分が基板上に堆積することになり、堆積速度及び堆積効率が共に大きいものとなる。しかしながら、CVDにおける表面反応は気相反応に比してその比率が極めて小さい。このため、全体として見ると薄膜の堆積速度は遅いものであった。

(発明の目的)

本発明の目的は、表面反応の気相反応に対する比率を上げることができ、薄膜の堆積速度及び堆積効率の向上をはかり得、且つ膜質の改善をはかり得る薄膜形成方法を提供することにある。

(発明の概要)

本発明の要子は、原料ガスと親和性を有する吸着促進剤を用い、気相反応に対する表面反応の比率を上げることにある。

即ち本発明は、気相中の原料ガスを活性化し、化学気相成長により基板上に薄膜を堆積させる薄膜形成方法において、前記原料ガスに対して親和性を有し、且つ該原料ガスより平衡蒸気圧が低い

吸着促進剤を予め基板上に配置するか、或いは上記吸着促進剤を原料ガスに混入して用いるようにした方法である。

(発明の効果)

本発明によれば、吸着促進剤的作用により、CVDにおける表面反応の気相反応に対する比率を上げることができる。このため、従来と同じ条件下(原料ガスの種類や流量等)であっても薄膜の堆積速度及び堆積効率を上げることができる。さらに、気相反応による堆積が相対的に少なくなることから、膜質の向上をはかり得る等の効果がある。

(発明の実施例)

以下、本発明の詳細を図示の実施例によって説明する。

第1図は本発明の一実施例方法に使用した光CVD装置を示す略図例である。図中11は反応容器であり、この容器11内には試料基板12を取置するサセプタ13が収容されている。また、容器11にはガス出入口14、15、16

が設けられており、それぞれのガス出入口14、15、16から酸素、塩素、テトラエトキシラン(TEOS)が容器11内に導入されるものとなっている。さらに、容器11にはガス排気口17が設けられており、このガス排気口17から上記容器11内に導入されたガスが排気されるものとなっている。

一方、容器11の上方には酸素ガスを貯蔵するための光管18が配置されており、この光管18から発した光19は鏡20を介して容器11内に導光される。光照射により解離生成した $Cl\cdot$ はTEOSの酸化反応の触媒として作用し、これを進行させる。なお、上記光管19としては、例えばXe- $Cl$ エキシマレーザを用い、1秒間当り80パルス、平均出力2W/cmで使用した。

次に、上記装置を用いた薄膜形成方法について説明する。

まず、従来と同様に容器11内にTEOS、 $O_2$ 、 $Cl_2$ を同時に導入し、容器11内の全圧力を100 [torr]として、レーザ光を照射した

## 特開昭61-63020(S)

場合、第2図に示す如く基板12(例えばSi基板)上には10~100[Å/min]と比較的小さな速度でSiO<sub>2</sub>膜21が堆積した。これをSEM(走査型電子顕微鏡)で観察したところ、第3図の写真に示す如く基板12上にSiO<sub>2</sub>の粒子が付着した状態であるのが判る。このような小さな堆積速度、劣悪な形状しか得られないのは、TEOSの酸化反応が、基板表面上ではなしに、主として気相中で進行するためである。

そこで、本発明者は基板表面上に一旦吸着促進剤を配置する方法を考えた。吸着促進剤としては、TEOSと親和性が良く、TEOSより蒸気圧の低いクロロエトキシトリエトキシシラン類(TEOS-Cl)を用いることにした。このTEOS-Clは、TEOSとCl<sub>2</sub>との混合ガス中に光照射を行うことにより基板上に容易に堆積することができる。

このようにして、基板12上に約100[Å]のTEOS-Cl膜を配置した後、先と同様に容器11内にTEOS、Cl<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>を導入し、レ

ーザ光を照射したところ、第4図に示す如くSiO<sub>2</sub>膜21の堆積速度は最大600[Å]となり、TEOS-Cl膜がない場合と比較して約10倍の堆積速度が得られた。これは、TEOS-Cl膜の存在により、表面反応の比率が増大したに他ならないと考えられる。

かくして本実施例方法によれば、TEOS-Cl膜を予め基板12上に堆積しておくことで、気相反応に対する表面反応の比率を上げ、SiO<sub>2</sub>膜21の堆積速度及び堆積効率の大幅な向上をはかり得る。さらに、気相反応により生成される容器11外に排気される反応生成物が少なくなるので、原料ガスの消費量を少なくすることができる。また、気相反応による堆積が相対的に少なくなることから、膜質の向上をはかり得る等の利点がある。

第5図は上記方法によって堆積したSiO<sub>2</sub>膜をSEMにより観察したときの断面組織を示す写真である。膜自体のストレスが大であるためクラックを生じているが、膜は第3図と比較して非常

に改善されていることが明らかである。なお、上記の例では吸着促進剤としてTEOS-Clを用いたが、この代りにクロロメチルトリメチルシランを前記基板12上に塗布しても同様の効果が得られることが確認された。

第6図は他の実施例方法を説明するための工程断面図である。この実施例では、まず第6図(a)に示す如く基板11上にTEOS-Cl膜22を堆積した後、露光エッチングにより膜22をパターンニングした。次いで、先の実施例と同様にして露光堆積を行ったところ、第6図(b)に示す如くTEOS-Cl膜22の存在するところのみSiO<sub>2</sub>膜21を厚く堆積させることができた。

このように、本実施例方法ではSiO<sub>2</sub>膜21の堆積速度向上の効果に加え、SiO<sub>2</sub>膜21の選択形成が可能となる。

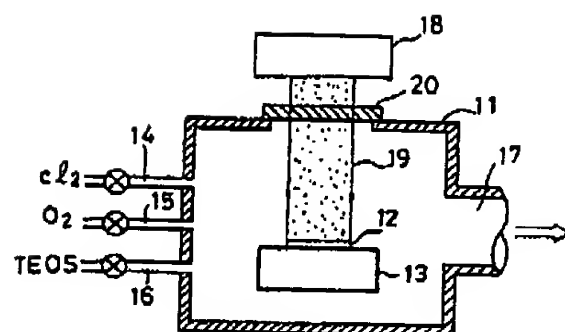
なお、本発明は上述した各実施例に限定されるものではない。例えば、前記吸着促進剤はクロロエトキシトリエトキシシラン類やクロロメチルト

リメチルシラン類等の有機クロロシランに限るものではなく、原料ガスと親和性を有し、且つ原料ガスよりも蒸気圧の低いものであればよい。また、吸着促進剤の形成方法としては、堆積、塗布、その他を適宜選択すればよい。さらに、基板上に吸着促進剤を形成する代りに、原料ガスに吸着促進剤を導入するようにしてもよい。また、原料ガスはTEOSガスに同等固定されるものではなく、基板上に形成すべき膜の種類に応じて適宜定めればよい。例えば、TEOS以外の有機シラン類、シラン、水素化ゲルマニウム、有機ゲルマニウム類、ホスフィン、有機ホスフィン、ボラン、有機ボラン類、アルキルアルミニウム、アルキルカドミウム類等の金属化合物ガス、或いはこれらの混合ガスを用いることができる。また、原料ガスを活性化する手段としては、光照射の代りに放電プラズマを用いることも可能である。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することができる。

4. 図面の簡単な説明

特開昭61-63020(4)

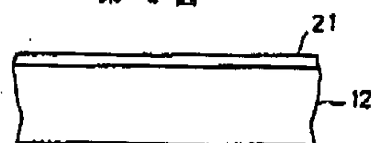
第 1 図



第1図は本発明の一実施例に使用した光CVD装置を示す概略構成図、第2図は $\text{SiO}_2$ 膜が堆積された基板を示す断面図、第3図は従来方法により $\text{SiO}_2$ 膜を堆積したときの $\text{SiO}_2$ 膜の表面粗度を示す顕微鏡写真、第4図は本実施例方法により $\text{SiO}_2$ 膜を堆積したときの堆積速度を示す特性図、第5図は上記実施例方法により堆積された $\text{SiO}_2$ 膜の断面組織を示す顕微鏡写真、第6図は他の実施例方法を説明するための工程断面図である。

11…反応容器、12…基板、13…サセプタ、14、15、16…ガス導入口、17…ガス排出口、18…光線、19…光、20…光導入口、21— $\text{SiO}_2$ 膜、22— $\text{TEOS}-\text{Cl}$ 層（吸着促進層）。

第 2 図



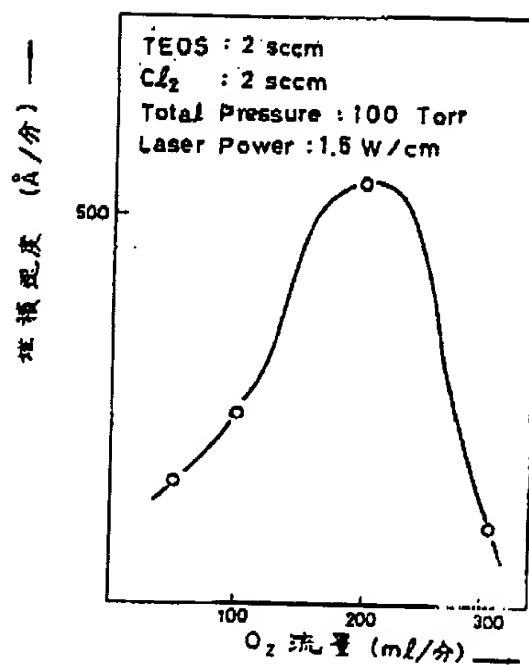
第 3 図



第 5 図



第 4 図



特開昭61-63020(5)

第 6 図

